

AC

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-162452

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

H01L 41/09

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 07-315047

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.1995

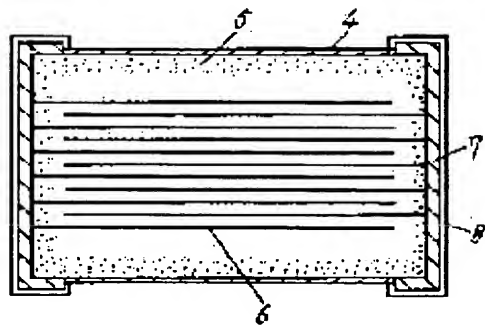
(72)Inventor : NOI KEIICHI
UENO IWAO
OGOSE YOICHI

(54) CERAMIC DEVICE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To use a ceramic device for an electronic device and an electrical appliance in a bare state and improve its reliability, especially moisture resistance.

SOLUTION: A ceramic device is coated with thin and fine film of a coating agent 4 whose wettability is inferior or excellent. Thus, since its porosity becomes smaller and the moisture in the air is hard to be adsorbed or absorbed in a ceramic layer 5, so that its apparent resistance can be prevented from deterioration and its moisture resistance be also improved greatly.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 6 2 4 5 2

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 6 月 2 0 日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|------------|--------|
| H01L 41/09 | | | H01L 41/08 | C |
| 23/29 | | | 23/30 | D |
| 23/31 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 1 5 0 4 7

(22) 出願日 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 2 月 4 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 8 2 1
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

(72) 発明者 野井 慶一
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 上野 蔵
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 生越 洋一
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下
電器産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 セラミック素子及びその製造方法

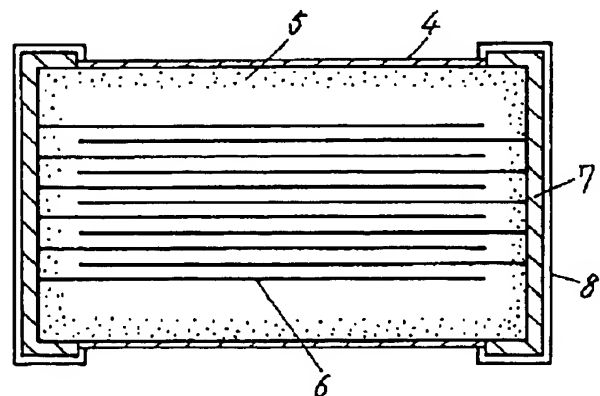
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電子機器や電気機器で用いられるセラミック素子を裸の素子の状態で使用でき、信頼性特に耐湿特性を改善することを目的とするものである。

【解決手段】 本発明のセラミック素子は濡れ性の悪いコーティング剤 4 または濡れ性の良いコーティング剤で素子の外装に薄くて緻密な被膜を形成することにより気孔率が小さくなり、空気中の湿分などをセラミック層内部に吸着および吸収することが少なくなるため、セラミック層の見かけの表面抵抗の劣化を抑制することができ、耐湿特性を著しく向上することができる。

4 濡れ性の悪い
コーティング剤
により形成された
被膜

5 セラミック層
6 内部電極
7 外部電極
8 メッキ層



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤で被膜を形成したことを特徴とするセラミック素子。

【請求項 2】 濡れ性の悪いコーティング剤はゾルゲル法、アルコキシド法、共沈法のうちのいずれかで作られたものであることを特徴とする請求項 1 記載のセラミック素子。

【請求項 3】 濡れ性の悪いコーティング剤で形成された被膜は非晶質であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミック素子。

【請求項 4】 濡れ性の悪いコーティング剤は Si, Al, Ti のうち少なくとも 1 つ以上を含有することを特徴とする請求項 1 記載のセラミック素子。

【請求項 5】 セラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 6】 セラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した後徐冷することを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 7】 濡れ性の悪いコーティング剤を電極以外のセラミック部分全体に塗布することを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 8】 セラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤で被膜を形成したことを特徴とするセラミック素子。

【請求項 9】 濡れ性の良いコーティング剤はゾルゲル法、アルコキシド法、共沈法のうちのいずれかで作られたものであることを特徴とする請求項 8 記載のセラミック素子。

【請求項 10】 濡れ性の良いコーティング剤で形成された被膜は非晶質であることを特徴とする請求項 8 記載のセラミック素子。

【請求項 11】 濡れ性の良いコーティング剤は Si, Al, Ti のうち少なくとも 1 つ以上を含有することを特徴とする請求項 8 記載のセラミック素子。

【請求項 12】 セラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 13】 セラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した後徐冷することを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 14】 濡れ性の良いコーティング剤を電極を含む素子全体に塗布することを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 15】 セラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤で被膜を形成した後濡れ性の悪いコーティング剤で被膜を形成したことを特徴とするセラミック素子。

【請求項 16】 セラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した

後、濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 17】 セラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した後徐冷し、濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した後徐冷したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 18】 セラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤を塗布し乾燥した後、濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 19】 セラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤で被膜を形成した後、濡れ性の良いコーティング剤で被膜を形成したことを特徴とするセラミック素子。

【請求項 20】 セラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した後、濡れ性の良いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 21】 セラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した後徐冷し、濡れ性の良いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理した後徐冷したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【請求項 22】 セラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し乾燥した後、濡れ性の良いコーティング剤を塗布し 1000℃未満の温度で熱処理したことを特徴とするセラミック素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器や電気機器で使用されるセラミック素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年電子機器や電気機器は小型化、多機能化を実現するために IC、LSI などの半導体素子が広く用いられ、それに伴って電子機器や電気機器に使用される一般電子部品には小型化、面実装対応が求められている。

【0003】これらの要望に答えるために、従来の電子部品の構成からケースや樹脂塗装をなくして裸の素子のみにして小型化をはかる方法と、積層化することにより小型化をはかる方法が検討されているが、構成が複雑になったり信頼性特に耐湿特性が悪くなったりするため裸の素子のみで電子部品を構成することは極めて困難である。そこで近年、図 5 の断面図に変わすように、裸の素子 1 に樹脂の薄い膜をコーティングしたりガラスをコーティングまたは塩化層 3 を設けたりまたコーティングを

複数層重ねたりしているが、素子の構造がポーラスな場合はいずれの方法でも信頼性を十分満足することができない。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】従来、セラミックの素面の露出した裸の素子からなる電子部品の信頼性を確保するためには前記従来例で示したように様々な方法が開発されてきたが、いずれの場合も構成が複雑であったり信頼性が不十分であったりする問題点を有していた。

【 0 0 0 5 】本発明は前記従来の問題点を解決するもので、比較的容易な方法で信頼性に優れたセラミック素子を得ることを目的とするものである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明のセラミック素子は濡れ性の悪いコーティング剤または濡れ性の良いコーティング剤でセラミック素面に被膜を形成することにより初期の目的を達成するものである（ここで云う「濡れ性」とはセラミック素面という固体へ、液体のコーティング剤が接触した時に濡らすかどうかという意味である。）。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】本発明によれば、セラミック素子に濡れ性の悪いコーティング剤を塗布すると素子の表面でコーティング剤がはじかれて素子の内部に浸透することなく素子の表面にのみコーティング剤が集まり、緻密で厚さ数 μm の薄い被膜を形成することができる。緻密な被膜が形成されることにより外気特に湿度の影響を受け難くなるとともに、被膜の厚さが薄いことから被膜の形成時にクラックや歪が入り難く均質で堅固な被膜が形成でき、セラミックの素面の露出した裸の素子であっても信頼性を十分に高めることができる。

【 0 0 0 8 】また、セラミック素子に濡れ性の良いコーティング剤を塗布すると素子の表面から内部に浸透し磁器の開口気孔の全体表面を覆うように被膜が形成され磁器自体を内部からミクロに被覆することができる。また濡れ性の良いコーティング剤によって形成される被膜の厚みは $1\mu\text{m}$ 以下の極薄い被膜であるため被膜の形成時にクラックや歪が入り難く均質で堅固な被膜が形成でき、裸の素子であっても信頼性を十分に高めることができる。

【 0 0 0 9 】さらに、セラミック素子にアンダーコートとして濡れ性の良いコーティング剤を塗布し、さらにオーバーコートとして濡れ性の悪いコーティング剤を塗布するとセラミック磁器素子の内部も表面も緻密な被膜が形成されるとともに濡れ性の良いコーティング剤により形成された被膜のあるセラミック層が濡れ性の悪いコーティング剤によって形成される被膜とセラミック素体の中間層となり両者の熱膨張係数の差を緩和する緩衝層の役割をはたすため均質で堅固な被膜が形成できるため、外気特に湿度の影響をさらに受け難くなり信頼性を飛躍

的に向上させることができる。

【 0 0 1 0 】また逆にセラミック素子にアンダーコートとして濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し、さらにオーバーコートとして濡れ性の良いコーティング剤を塗布するとセラミック磁器素子の表面に形成される濡れ性の悪いコーティング被膜にクラックができていても濡れ性の良いコーティング剤でそのクラックを埋めるように被膜を形成することができ、外気特に湿度の影響を受け難くなり信頼性を飛躍的に向上させることができる。

10 【 0 0 1 1 】また、濡れ性の悪いコーティング剤および濡れ性の良いコーティング剤は乾燥後の状態から効果を示し初め、非晶質の状態であるあいだは被膜の形成時にクラックや歪が入り難く均質で堅固な被膜が形成できるが、結晶化が始まるとクラックや歪が入り易くなり均質な被膜を得にくくなる。

【 0 0 1 2 】（実施形態 1）まず、第 1 成分として BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 を（ $\text{Ba} : \text{Ca} : \text{Ti}$ ） $99 : 0.3 : 0.7$ の組成比になるようにして 99.2 モル %、第 2 成分として Nb_2O_5 を 0.3 モル %、第 3 成分として MnCO_3 を 0.2 モル %、 Cr_2O_3 を 0.1 モル %、第 4 成分として SiO_2 を 0.2 モル % 秤量し、ボールミルなどにより 40 h 混合、粉碎し、乾燥した後空気中で 900℃ で 2 h 仮焼し、再びボールミルなどにより 50 h 混合、粉碎し平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下になるようにする。こうして得られた粉末にブチラール系樹脂などの有機バインダーと有機溶剤を混合してスラリー状とし、ドクター・ブレード法などのシート成形法により厚さ $10\mu\text{m}$ 程度のグリーンシートを得、所定の大きさに切断する。

30 【 0 0 1 3 】次に、前記グリーンシートを所定の枚数積層して最下層の無効層を形成し、その上に Pd などからなる図 1 の内部電極 6 をスクリーン印刷などにより形成し、前記グリーンシートと内部電極 6 を交互に所定枚数積層する。その際、内部電極 6 は交互に対向して相異なる端縁に至るように印刷する。そして、最後に前記グリーンシートを所定枚数積層して最上層の無効層を形成し、加熱しながら加圧、圧着し、所定の形状に切断する。次に空気中で 800℃ で 4 h 脱脂仮焼し、空気中で 1250℃ で 4 h 焼成する。その後、内部電極を交互に異なる端縁に露出させた両端面に Ag などからなる外部電極ペーストを塗布し、空気中で 800℃ で 10 分焼成する。次に前記外部電極 7 部分に例えば有機樹脂などからなるレジストを塗布し、150℃ で 5 分間乾燥し、シリコン原子（Si）を含む濡れ性の悪いコーティング剤 4 を塗布し 150℃ で 5 分間乾燥し、例えばトルエンなどの有機溶剤中に浸漬し外部電極部分のレジストを除去した後 500℃ で 5 分間焼成する。次に前記外部電極上に例えば電解法で Ni メッキさらに半田メッキ 8 を施す。

50 【 0 0 1 4 】このようにして得られた積層セラミック電

子部品の初期特性および信頼性試験の結果を(表1)の試料番号1~5に示す。また図1は本実施形態の積層セラミック電子部品の構成を示す断面図である。図1において4は濡れ性の悪いコーティング剤により形成された

被膜、5はセラミック層、6は内部電極、7は外部電極、8はメッキ層である。

【0015】

【表1】

| No. | 冷却速度(℃/h) | 湿中負荷試験 | | 温度サイクル試験 | |
|-----|-----------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|
| | | $\Delta C(\%)$ | $\Delta V_{0.1mA}(\%)$ | $\Delta C(\%)$ | $\Delta V_{0.1mA}(\%)$ |
| 1 | 800 | 2.9 | -5.6 | 4.8 | -7.9 |
| 2 | 400 | 1.5 | -3.9 | 2.0 | -0.1 |
| 3 | 200 | 1.0 | -1.4 | 2.3 | -3.5 |
| 4 | 100 | 0.8 | -0.1 | 2.1 | -1.8 |
| 5 | 20 | 0.5 | 2.3 | 1.4 | -0.7 |
| 6 | 800 | 3.2 | -7.9 | 3.4 | -6.2 |
| 7 | 400 | 2.6 | -6.5 | 2.8 | -5.3 |
| 8 | 200 | 2.3 | -6.2 | 2.7 | -4.4 |
| 9 | 100 | 2.0 | -4.8 | 2.5 | -3.2 |
| 10 | 20 | 2.0 | -4.4 | 2.1 | -2.5 |
| 11 | 800 | 2.7 | -1.5 | 1.8 | -1.2 |
| 12 | 400 | 1.2 | -0.4 | 1.3 | -0.9 |
| 13 | 200 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | -0.2 |
| 14 | 100 | 0.4 | 1.5 | 0.7 | 0.5 |
| 15 | 20 | 0.3 | 3.6 | 0.8 | 1.5 |
| 16 | 800 | 3.1 | -2.6 | 2.8 | -3.1 |
| 17 | 400 | 2.4 | -1.7 | 2.4 | -2.4 |
| 18 | 200 | 2.2 | -1.1 | 2.1 | -1.8 |
| 19 | 100 | 1.5 | -0.3 | 1.7 | -1.1 |
| 20 | 20 | 1.2 | 1.8 | 1.3 | 0.8 |
| 21 | 400 | 21.7 | -92.9 | 15.6 | -35.6 |

*印は従来例を示す

【0016】(表1)の電気的特性については、前記セラミック電子部品の1kHzでの静電容量および素子に0.1mAの電流を流した場合に素子の両端に印加される電圧 $V_{0.1mA}$ を示した。また、信頼性試験の条件は湿中負荷試験の場合85℃、85%RH、定格電圧、1000時間後の変化率、温度サイクル試験の場合-20℃~85℃、200サイクル後の変化率を示した。No.21は従来例である。

【0017】なお、本実施形態で示した積層セラミック電子部品の形状はW5.70mm×D5.00mm×T2.00mmの5.5タイプで内部電極の積層数は10層である。

【0018】以上に示したように本実施形態によれば濡れ性の悪いコーティング剤で被膜を形成することにより信頼性を著しく改善することが出来る。

【0019】(実施形態2)前記実施形態1で示した組成の粉体をボールミルなどにより20h混合、粉碎し、乾燥した後空气中で900℃で2h仮焼し、再びボールミルなどにより20h混合、粉碎し乾燥した後、例えばPVAなどからなる有機バインダーを10wt%添加し造粒した後、外径10φ、厚み1tの内板状に成形する。次に空气中で800℃で4h脱脂仮焼し、空气中で1250℃で4h焼成する。その後、両平面にAgなどからなる電極ペーストを例えばスクリーン印刷などによ

り塗布し、空气中で800℃で10分焼成する。次にアルミニウム原子(A1)を含む濡れ性の良いコーティング剤を塗布し600℃で5分間焼成する。次に図2の半田13などによりリード線12を取り付け、例えばエポキシなどの樹脂11で外装塗装する。

【0020】このようにして得られたセラミック電子部品の信頼性試験の結果を(表1)の試料番号6~10に示す。また図2は本実施形態の断面図である。図2において2は電極、10は濡れ性の良いコーティング剤により形成された被膜のあるセラミック層、11は外装塗装である。

【0021】以上に示したように本実施形態によれば濡れ性の良いコーティング剤で被膜を形成することにより信頼性を著しく改善することが出来る。

【0022】(実施形態3)前記実施形態2で示した焼結体にAgなどからなる電極ペーストを例えばスクリーン印刷などにより塗布し、空气中で800℃で10分焼成する。次にA1を含む濡れ性の良いコーティング剤を塗布し500℃で5分間焼成する。電極2部分に例えば有機樹脂などからなるレジストを塗布し、150℃で5分間乾燥し、その後A1を含む濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し150℃で5分間乾燥し、例えばエルトンなどの有機溶剤中に浸漬し電極部分のレジストを除去した後400℃で10分間焼成する。次に図3の半田13などによりリード線12を取り付ける。

【0023】このようにして得られたセラミック電子部品の信頼性試験の結果を(表1)の試料番号11~15に示す。また図3は本実施形態の断面図である。図3において10は濡れ性の良いコーティング剤により形成された被膜のあるセラミック層、4は濡れ性の悪いコーティング剤により形成された被膜である。

【0024】(実施形態4)前記実施形態2で示した焼結体にAgなどからなる電極ペーストを例えばスクリーン印刷などにより塗布し、空气中で800℃で10分焼成する。次にSiを含む濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し400℃で5分間焼成する。図4の電極2部分に例えば有機樹脂などからなるレジストを塗布し、150℃で5分間乾燥し、その後Siを含む濡れ性の良いコーティング剤を塗布し150℃で5分間乾燥し、例えばトルエンなどの有機溶剤中に浸漬し電極部分のレジストを除去した後500℃で30分間焼成する。次に半田13などによりリード線12を取り付け、例えばエポキシなどの樹脂11で外装塗装する。

【0025】このようにして得られたセラミック電子部品の信頼性試験の結果を(表1)の試料番号16~20に示す。また図4は本実施形態の断面図である。図4において10は濡れ性の悪いコーティング剤により形成された被膜のあるセラミック層、4は濡れ性の良いコーティング剤により形成された被膜である。

【0026】

【発明の効果】以上に示したように本発明によれば、実施形態1のようにセラミック素面に濡れ性の悪いコーティング剤を塗布すると素子の表面でコーティング剤がはじかれて素子の内部に浸透することなく素子の表面にのみコーティング剤が集まり、緻密で厚さ数 μm の薄い被膜を形成することができる。緻密な被膜が形成されることにより外気特に湿度の影響を受け難くなるとともに、被膜の厚さが薄いことから被膜の形成時にクラックや歪が入り難く均質で堅固な被膜が形成でき、裸の素子であっても信頼性を十分に高めることができる。

【0027】また、実施形態2のようにセラミック素面に濡れ性の良いコーティング剤を塗布すると素子の表面から内部に浸透しセラミック磁器の開口気孔の全表面を覆うように被膜が形成されセラミック磁器自体を内部からミクロに被覆することができる。また濡れ性の良いコーティング剤によって形成される被膜の厚みは1 μm 以下の極薄い被膜であるため被膜の形成時にクラックや歪が入り難く均質で堅固な被膜が形成でき、裸の素子であっても信頼性を十分に高めることができるとともに、電極部分などの熱膨張係数の差の大きい部分ではコーティング剤によって形成された被膜はクラックなどの歪が入りやすいため、レジストなどを用いなくても半田付けが可能である。

【0028】さらに、実施形態3のようにセラミック素面にアンダーコートとして濡れ性の良いコーティング剤を塗布し、さらにオーバーコートとして濡れ性の悪いコーティング剤を塗布するとセラミック磁器素子の内部も表面も緻密な被膜が形成されるとともに濡れ性の良いコーティング剤により形成された被膜のあるセラミック層が濡れ性の悪いコーティング剤によって形成される被膜とセラミック素体の中間層となり両者の熱膨張係数の差を緩和する緩衝層の役割をはたすため均質で堅固な被膜が形成できるため、外気特に湿度の影響をさらに受け難くなり信頼性を飛躍的に向上させることができる。

【0029】逆に実施形態4のようにセラミック素面にアンダーコートとして濡れ性の悪いコーティング剤を塗布し、さらにオーバーコートとして濡れ性の良いコーティング剤を塗布すると濡れ性の悪いコーティング剤によって形成された被膜にクラックなどの欠陥があっても濡れ性の良いコーティング剤によって形成される被膜がそれらの欠陥を埋めるため全体として緻密な被膜が形成されることになり外気特に湿度の影響を受け難くなり信頼性を飛躍的に向上させることができる。

【0030】また、濡れ性の悪いコーティング剤および濡れ性の良いコーティング剤は乾燥後の状態から効果を示し初め、非晶質の状態であるあいだは被膜の形成時にクラックや歪が入り難く均質で堅固な被膜が形成できるが、電子部品に用いられる他の部材例えば電極に用いられる金属成分や半田などの導電性接続部材、塗装に用いられる樹脂成分、セラミック素体などとの熱膨張係数の

差が大きくなるとコーティング剤の熱処理後の冷却過程でクラックや歪が入り易くなる。そのため冷却速度は遅い方が歪のない優れた被膜が得られる。

【 0 0 3 1 】 以上に示したように本実施形態によれば濡れ性の良いコーティング剤を塗布したり、濡れ性の悪いコーティング剤を塗布したりすることにより信頼性を著しく改善することが出来る。コーティング剤はゾルゲル法、アルコキシド法、共沈法以外の方法でも作ることができるが、被膜の形成時にクラックや歪が入り難く均質で堅固な薄い被膜が形成できるものとしては上記の方法だけが有効であった。

【 0 0 3 2 】 また、コーティング剤の成分については無機成分として A l , S i についてのみ示したがこれらと同等の性質をもつものであれば何でもかまわない。

【 0 0 3 3 】 また、コーティング剤の熱処理温度はコーティング剤が非晶質である範囲ではクラックや歪が入り難く最も効果的であるが、1 0 0 0 ° C 以上の結晶化が始まる温度領域ではクラックや歪が入りやすく効果が薄れることを確認した。

【 0 0 3 4 】 以上に示したように濡れ性の悪いコーティ

ング剤および濡れ性の良いコーティング剤を非晶質の状態を用いることにより、信頼性特に耐湿特性を著しく向上することができた。以上に示したように本発明は簡単な方法で十分な効果が得られるものであり、その実用上の効果は極めて大きい。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の第 1 の実施形態におけるセラミック電子部品の断面図

【 図 2 】 本発明の第 2 の実施形態におけるセラミック電子部品の断面図

【 図 3 】 本発明の第 3 の実施形態におけるセラミック電子部品の断面図

【 図 4 】 本発明の第 4 の実施形態におけるセラミック電子部品の断面図

【 図 5 】 従来のセラミック電子部品の断面図

【 符号の説明 】

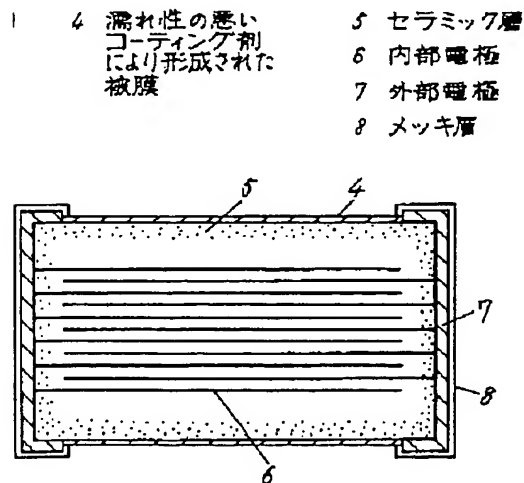
2 電極

4 濡れ性の悪いコーティング剤により形成された被膜

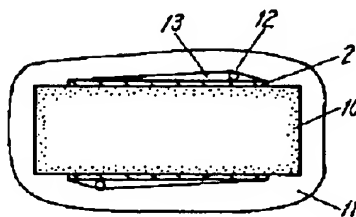
1 0 濡れ性の良いコーティング剤により形成された被

2 0 膜のあるセラミック層

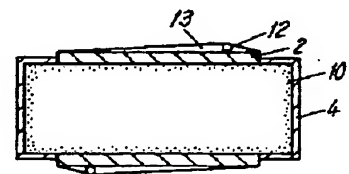
【 図 1 】



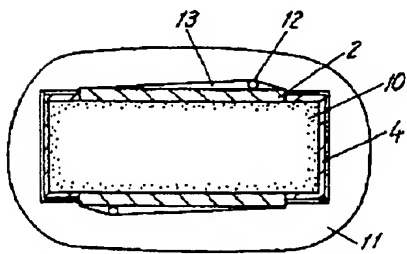
【 図 2 】



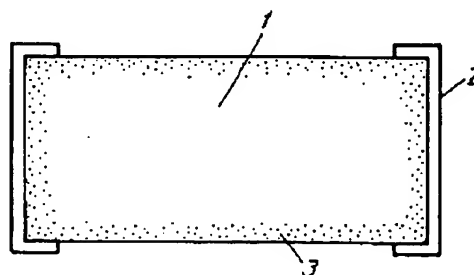
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The ceramic element characterized by forming a coat in ceramic **** by the wettability bad coating agent.
- [Claim 2] A wettability bad coating agent is a ceramic element according to claim 1 characterized by being made from a sol gel process, the alkoxide method, or the coprecipitation methods.
- [Claim 3] The coat formed by the wettability bad coating agent is a ceramic element according to claim 1 characterized by the amorphous thing.
- [Claim 4] A wettability bad coating agent is a ceramic element according to claim 1 characterized by containing at least one or more of Si, aluminum, and Ti.
- [Claim 5] The manufacture method of the ceramic element characterized by having applied the wettability bad coating agent to ceramic ****, and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.
- [Claim 6] The manufacture method of the ceramic element characterized by cooling slowly after applying a wettability bad coating agent to ceramic **** and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.
- [Claim 7] The manufacture method of the ceramic element characterized by applying a wettability bad coating agent to the whole ceramic portion other than an electrode.
- [Claim 8] The ceramic element characterized by forming a coat in ceramic **** by the wettability good coating agent.
- [Claim 9] A wettability good coating agent is a ceramic element according to claim 8 characterized by being made from a sol gel process, the alkoxide method, or the coprecipitation methods.
- [Claim 10] The coat formed by the wettability good coating agent is a ceramic element according to claim 8 characterized by the amorphous thing.
- [Claim 11] A wettability good coating agent is a ceramic element according to claim 8 characterized by containing at least one or more of Si, aluminum, and Ti.
- [Claim 12] The manufacture method of the ceramic element characterized by having applied the wettability good coating agent to ceramic ****, and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.
- [Claim 13] The manufacture method of the ceramic element characterized by cooling slowly after applying a wettability good coating agent to ceramic **** and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.
- [Claim 14] The manufacture method of the ceramic element characterized by applying a wettability good coating agent to the whole element containing an electrode.
- [Claim 15] The ceramic element characterized by forming a coat by the wettability bad coating agent after forming a coat in ceramic **** by the wettability good coating agent.
- [Claim 16] The manufacture method of the ceramic element characterized by having applied the wettability bad coating agent and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C after applying the wettability good coating agent to ceramic **** and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.
- [Claim 17] The manufacture method of the ceramic element characterized by having cooled slowly after applying the wettability good coating agent to ceramic **** and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C, and cooling slowly after applying the wettability bad coating agent and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.
- [Claim 18] The manufacture method of the ceramic element characterized by having applied the wettability bad coating agent and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C after applying the wettability good coating agent to ceramic **** and drying.
- [Claim 19] The ceramic element characterized by forming a coat by the wettability good coating agent after forming a coat in ceramic **** by the wettability bad coating agent.
- [Claim 20] The manufacture method of the ceramic element characterized by having applied the wettability good

coating agent and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C after applying the wettability bad coating agent to ceramic **** and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.

[Claim 21] The manufacture method of the ceramic element characterized by having cooled slowly after applying the wettability bad coating agent to ceramic **** and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C, and cooling slowly after applying the wettability good coating agent and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C.

[Claim 22] The manufacture method of the ceramic element characterized by having applied the wettability good coating agent and heat-treating at the temperature of less than 1000 degrees C after applying the wettability bad coating agent to ceramic **** and drying.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the ceramic element used by electronic equipment or the electrical machinery and apparatus, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order that electronic equipment and an electrical machinery and apparatus may realize miniaturization and multi-functionalization, semiconductor devices, such as IC and LSI, are used widely and the common electronic parts used for electronic equipment or an electrical machinery and apparatus in connection with it are asked for a miniaturization and surface mounting correspondence in recent years.

[0003] Although the method of losing a case and resin paint from the composition of the conventional electronic parts, making it only a naked element, and achieving a miniaturization, and the method of achieving a miniaturization by laminating are examined in order to reply to these requests, since composition becomes complicated or reliability, especially resistance to humidity become bad, it is very difficult to constitute electronic parts only from a naked element. Then, although coat the naked element 1 with the thin film of a resin, glass is formed for coating or a diffusion layer 3 in it or two or more layers coating is repeated for it again so that it may express with the cross section of drawing 5 in recent years, when the structure of an element is porous, it can be satisfied [with neither of the methods] of reliability enough.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although various methods had been developed as the aforementioned conventional example showed in order to secure conventionally the reliability of the electronic parts which consist of an element of the nakedness which **** of a ceramic exposed, it had the trouble that composition was complicated in any case, or it was inadequate. [of reliability]

[0005] this invention solves the aforementioned conventional trouble and it aims at obtaining the ceramic element which was excellent in reliability by the comparatively easy method.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The ceramic element of this invention attains the early purpose by forming a coat in ceramic **** by the wettability bad coating agent or the wettability good coating agent (it is the meaning whether to soak in it when the coating agent of a liquid contacts to a solid-state called ceramic **** as the "wettability" as used in the field of here.).

[0007]

[Embodiments of the Invention] According to this invention, a coating agent gathers only on the surface of an element, without crawling a coating agent on the surface of an element, and permeating the interior of an element, if a wettability bad coating agent is applied to a ceramic element, it is precise and a thin coat with a thickness of several micrometers can be formed. Since the thickness of a coat is thin while being hard coming to receive the influence of the open air, especially humidity by forming a precise coat, a homogeneous and strong coat can be formed that neither a crack nor distortion can enter easily at the time of formation of a coat, and even if it is the element of the nakedness which **** of a ceramic exposed, reliability can fully be raised.

[0008] Moreover, if a wettability good coating agent is applied to a ceramic element, a coat is formed and the porcelain itself can be covered micro from the interior so that the interior may be permeated from the front face of an element and the total-body-surface side of the open pore of porcelain may be worn. Moreover, since the thickness of the coat formed of a wettability good coating agent is a very thin coat 1 micrometer or less, it can form a homogeneous and strong coat that neither a crack nor distortion can enter easily at the time of formation of a coat, and even if it is a naked

element, it can fully raise reliability.

[0009] Furthermore, a wettability good coating agent is applied to a ceramic element as a under coat. If a wettability bad coating agent is furthermore applied as an overcoat, while a coat also with precise interior of a ceramic porcelain element and front face will be formed Since the role of the buffer coat which a ceramic layer with the coat formed of the wettability good coating agent turns into a coat formed of a wettability bad coating agent and an interlayer of a ceramic element assembly, and eases the difference of both coefficient of thermal expansion is played and a strong coat can be formed by homogeneity, It is further hard coming to receive the influence of the open air, especially humidity, and reliability can be raised by leaps and bounds.

[0010] Moreover, if a wettability bad coating agent is conversely applied to a ceramic element as a under coat and a wettability good coating agent is further applied as an overcoat, even if the crack is made on the wettability bad coating coat formed in the front face of a ceramic porcelain element, a coat can be formed so that the crack may be fill uped with a wettability good coating agent, and it is hard coming to receive the influence of the open air, especially humidity, and reliability can be raised by leaps and bounds.

[0011] moreover -- although effect is taken from the state after dryness, it comes out homogeneously at first that neither a crack nor distortion can enter easily at the time of formation of a coat while being in an amorphous state and a wettability bad coating agent and a wettability good coating agent can form a strong coat, if crystallization starts -- a crack and distortion -- entering -- being easy -- it is hard coming to obtain a homogeneous coat

[0012] BaCO₃, CaCO₃, and TiO₂ are made to become the composition ratio of 0.995(Ba0.98calcium0.02) TiO₃ as the 1st component first. 99.2-mol %, (Operation gestalt 1) MnCO₃ as 0.3-mol % and a third component for Nb₂O₅ as the 2nd component 0.2-mol %, Cr₂O₃ -- as 0.1-mol % and the 4th component -- SiO₂ -- 0.2-mol % -- weighing capacity is carried out, a ball mill etc. mixes and grinds 40h, after drying, 2h temporary quenching is carried out at 900 degrees C in air, a ball mill etc. mixes and grinds 50h again, and it is made for a mean particle diameter to be set to 1.0 micrometers or less In this way, an organic binder and organic solvents, such as a butyral system resin, are mixed to the obtained powder, it considers as the shape of a slurry, a green sheet with a thickness of about 10 micrometers is obtained by the sheet fabricating methods, such as a doctor blade method, and it cuts in a predetermined size.

[0013] Next, predetermined carries out the number-of-sheets laminating of the aforementioned green sheet, the invalid layer of the lowest layer is formed, the internal electrode 6 of drawing 1 which consists of Pd etc. is formed by screen-stencil etc. on it, and the predetermined number-of-sheets laminating of the internal electrode 6 is carried out to the aforementioned green sheet by turns. In that case, an internal electrode 6 is printed so that it may result in the edge which counters by turns and is different from each other. And the predetermined number-of-sheets laminating of the aforementioned green sheet is carried out to the last, and it is pressurized and stuck by pressure, forming and heating the invalid layer of the best layer, and cuts in a predetermined configuration. Next, 4h degreasing temporary quenching is carried out at 800 degrees C in air, and 4h is calcinated at 1250 degrees C in air. Then, the external electrode paste which consists of Ag etc. is applied to the ends side which exposed the internal electrode to the different edge by turns, and it calcinates at 800 degrees C in air for 10 minutes. Next, after the resist which consists of an organic resin etc. is applied, dry for 5 minutes at 150 degrees C, applying the wettability bad coating agent 4 containing a silicon atom (Si) to the external electrode 7 aforementioned portion, and drying for 5 minutes at 150 degrees C, for example, being immersed into organic solvents, such as toluene, and removing the resist of external electrode section, it calcinates for 5 minutes at 500 degrees C. Next, solder plating 8 is given to nickel plating pan by the electrolytic decomposition process on the aforementioned external electrode.

[0014] Thus, the result of the initial property of the obtained laminating ceramic electronic parts and a reliability trial is shown in the sample numbers 1-5 of (Table 1). Moreover, drawing 1 is the cross section showing the composition of the laminating ceramic electronic parts of this operation gestalt. For the coat in which 4 was formed of the wettability bad coating agent in drawing 1, and 5, as for an internal electrode and 7, a ceramic layer and 6 are [an external electrode and 8] deposits.

[0015]

[Table 1]

| No. | 冷却速度 (℃/h) | 湿中負荷試験 | | 温度サイクル試験 | |
|-----|------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| | | $\Delta C. (\%)$ | $\Delta V_{0.1mA} (\%)$ | $\Delta C. (\%)$ | $\Delta V_{0.1mA} (\%)$ |
| 1 | 800 | 2.9 | -5.6 | 4.8 | -7.9 |
| 2 | 400 | 1.5 | -3.9 | 2.6 | -6.1 |
| 3 | 200 | 1.0 | -1.4 | 2.3 | -3.5 |
| 4 | 100 | 0.8 | -0.1 | 2.1 | -1.8 |
| 5 | 20 | 0.5 | 2.3 | 1.4 | -0.7 |
| 6 | 800 | 3.2 | -7.9 | 3.4 | -6.2 |
| 7 | 400 | 2.6 | -6.5 | 2.8 | -5.3 |
| 8 | 200 | 2.3 | -6.2 | 2.7 | -4.4 |
| 9 | 100 | 2.0 | -4.8 | 2.5 | -3.2 |
| 10 | 20 | 2.0 | -4.4 | 2.1 | -2.5 |
| 11 | 800 | 2.7 | -1.5 | 1.8 | -1.2 |
| 12 | 400 | 1.2 | -0.4 | 1.3 | -0.9 |
| 13 | 200 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | -0.2 |
| 14 | 100 | 0.4 | 1.5 | 0.7 | 0.5 |
| 15 | 20 | 0.3 | 3.6 | 0.8 | 1.5 |
| 16 | 800 | 3.1 | -2.6 | 2.8 | -3.1 |
| 17 | 400 | 2.4 | -1.7 | 2.4 | -2.4 |
| 18 | 200 | 2.2 | -1.1 | 2.1 | -1.8 |
| 19 | 100 | 1.5 | -0.3 | 1.7 | -1.1 |
| 20 | 20 | 1.2 | 1.8 | 1.3 | 0.8 |
| 21* | 400 | 21.7 | -92.9 | 15.6 | -35.6 |

*印は従来例を示す

[0016] About the electrical property of (Table 1), when 0.1mA current was passed for 1kHz the electrostatic capacity and the element of the aforementioned ceramic electronic parts, voltage V0.1mA impressed to the ends of an element was shown. Moreover, in the case of the load test in **, in the case of 85 degrees C, 85%RH, rated voltage, the rate of change of 1000 hours after, and the heat cycle test, the conditions of a reliability trial showed the rate of change after - 20 degrees C - 85 degrees C and 200 cycles. No.21 are the conventional example.

[0017] In addition, the number of laminatings of an internal electrode of the configuration of the laminating ceramic electronic parts shown with this operation gestalt is ten layers by 5.5 types of W5.70 mmxD5.00 mmxT2.00mm.

[0018] As shown above, according to this operation gestalt, reliability is remarkably improvable by forming a coat by the wettability bad coating agent.

[0019] (Operation gestalt 2) the organic binder which consists of PVA etc. after a ball mill's etc. mixing and grinding 20h of fine particles of the composition shown with the aforementioned operation gestalt 1, carrying out 2h temporary quenching at 900 degrees C in air after drying, and a ball mill's etc. mixing and grinding 20h again and drying -- 10wt (s)% -- it adds, and after corning, it fabricates to outer-diameter 10phi and disc-like [with a thickness of 1t] Next, 4h degreasing temporary quenching is carried out at 800 degrees C in air, and 4h is calcinated at 1250 degrees C in air. Then, the electrode paste which becomes both flat surfaces from Ag etc. is applied by screen-stencil etc., and it calcinates at 800 degrees C in air for 10 minutes. Next, the wettability good coating agent containing an aluminum atom (aluminum) is applied, and it calcinates for 5 minutes at 600 degrees C. Next, lead wire 12 is attached with the

solder 13 of drawing 2 etc., for example, sheathing paint is carried out by the resins 11, such as epoxy.

[0020] Thus, the result of the reliability trial of the obtained ceramic electronic parts is shown in the sample numbers 6-10 of (Table 1). Moreover, drawing 2 is the cross section of this operation gestalt. In drawing 2, the ceramic layer in which 2 has an electrode and the coat formed of the coating agent with wettability sufficient [10], and 11 are sheathing paint.

[0021] As shown above, according to this operation gestalt, reliability is remarkably improvable by forming a coat by the wettability good coating agent.

[0022] (Operation gestalt 3) The electrode paste which becomes the sintered compact shown with the aforementioned operation gestalt 2 from Ag etc. is applied by screen-stencil etc., and it calcinates at 800 degrees C in air for 10 minutes. Next, the wettability good coating agent containing aluminum is applied, and it calcinates for 5 minutes at 500 degrees C. After apply the resist which becomes electrode 2 portion for example, from an organic resin etc., drying for 5 minutes at 150 degrees C, applying the wettability bad coating agent which contains aluminum after that, and drying for 5 minutes at 150 degrees C, for example, being immersed into organic solvents, such as Elton, and removing the resist of electrode section, it calcinates for 10 minutes at 400 degrees C. Next, lead wire 12 is attached with the solder 13 of drawing 3 etc.

[0023] Thus, the result of the reliability trial of the obtained ceramic electronic parts is shown in the sample numbers 11-15 of (Table 1). Moreover, drawing 3 is the cross section of this operation gestalt. The ceramic layer in which 10 has the coat formed of the wettability good coating agent in drawing 3, and 4 are the coats formed of the wettability bad coating agent.

[0024] (Operation gestalt 4) The electrode paste which becomes the sintered compact shown with the aforementioned operation gestalt 2 from Ag etc. is applied by screen-stencil etc., and it calcinates at 800 degrees C in air for 10 minutes. Next, the wettability bad coating agent containing Si is applied, and it calcinates for 5 minutes at 400 degrees C. After apply the resist which becomes electrode 2 portion of drawing 4 for example, from an organic resin etc., drying for 5 minutes at 150 degrees C, applying the wettability good coating agent which contains Si after that, and drying for 5 minutes at 150 degrees C, for example, being immersed into organic solvents, such as toluene, and removing the resist of electrode section, it calcinates for 30 minutes at 500 degrees C. Next, lead wire 12 is attached with solder 13 etc., for example, sheathing paint is carried out by the resins 11, such as epoxy.

[0025] Thus, the result of the reliability trial of the obtained ceramic electronic parts is shown in the sample numbers 16-20 of (Table 1). Moreover, drawing 4 is the cross section of this operation gestalt. The ceramic layer in which 10 has the coat formed of the wettability bad coating agent in drawing 4, and 4 are the coats formed of the wettability good coating agent.

[0026]

[Effect of the Invention] A coating agent gathers only on the surface of an element, without crawling a coating agent on the surface of an element, and permeating the interior of an element, if a wettability bad coating agent is applied to ceramic **** like the operation gestalt 1 according to this invention as shown above, it is precise and a thin coat with a thickness of several micrometers can be formed. Since the thickness of a coat is thin while being hard coming to receive the influence of the open air, especially humidity by forming a precise coat, a homogeneous and strong coat can be formed that neither a crack nor distortion can enter easily at the time of formation of a coat, and even if it is a naked element, reliability can fully be raised.

[0027] Moreover, if a wettability good coating agent is applied to ceramic **** like the operation gestalt 2, a coat is formed and the ceramic porcelain itself can be covered micro from the interior so that the interior may be permeated from the front face of an element and all the front faces of the open pore of ceramic porcelain may be worn. Moreover, since the thickness of the coat formed of a wettability good coating agent is a very thin coat 1 micrometer or less, a homogeneous and strong coat can be formed that neither a crack nor distortion can enter easily at the time of formation of a coat, and even if it is a naked element, while fully being able to raise reliability, since distortion of a crack etc. tends to enter, even if the coat formed of the coating agent does not use a resist etc., it can be soldered in the large portion of the difference of

[0028] Furthermore, a wettability good coating agent is applied to ceramic **** as a under coat like the operation form 3. If a wettability bad coating agent is furthermore applied as an overcoat, while a coat also with precise interior of a ceramic porcelain element and front face will be formed Since the role of the buffer coat which a ceramic layer with the coat formed of the wettability good coating agent turns into a coat formed of a wettability bad coating agent and an interlayer of a ceramic element assembly, and eases the difference of both coefficient of thermal expansion is played and a strong coat can be formed by homogeneity, It is further hard coming to receive the influence of the open air, especially humidity, and reliability can be raised by leaps and bounds.

[0029] Conversely, a wettability bad coating agent is applied to ceramic **** as a under coat like the operation gestalt 4. When a wettability good coating agent is furthermore applied as an overcoat, by the wettability bad coating agent Since the coat formed of a wettability good coating agent buries those defects even if the formed coat has defects, such as a crack, a coat precise as a whole will be formed, it is hard coming to receive the influence of the open air, especially humidity, and reliability can be raised by leaps and bounds.

[0030] moreover, although a wettability bad coating agent and a wettability good coating agent take effect from the state after dryness, come out homogeneously at first that neither a crack nor distortion can enter easily at the time of formation of a coat while being in an amorphous state and can form a strong coat If the difference of a coefficient of thermal expansion with conductive connection material, such as a metal component, solder, etc. which are used, other members, for example, electrode, used for electronic parts, the resinous principle used for paint, a ceramic element assembly, etc. becomes large, a crack and distortion will become easy to enter by the cooling process after heat treatment of a coating agent. Therefore, the outstanding coat with the distorted one where a cooling rate is slower which is not is obtained.

[0031] Reliability is remarkably improvable by applying a wettability good coating agent according to this operation gestalt, as shown above, or applying a wettability bad coating agent. Although the coating agent could be made also by methods other than a sol gel process, the alkoxide method, and a coprecipitation method, as what can form a homogeneous and strong thin coat that neither a crack nor distortion can enter easily, only the above-mentioned method was effective at the time of formation of a coat.

[0032] Moreover, although only aluminum and Si are shown as a mineral constituent about the component of a coating agent, if it has a property equivalent to these, it will not matter anything.

[0033] Moreover, although the heat treatment temperature of a coating agent was [that neither a crack nor distortion can enter easily in the range with an amorphous coating agent] the most effective, in the temperature field in which crystallization of 1000 degrees C or more starts, it checked that an effect faded that a crack and distortion tend to enter.

[0034] By using a wettability bad coating agent and a wettability good coating agent in the amorphous state, as shown above, reliability, especially resistance to humidity were able to be improved remarkably. As shown above, effect sufficient by the method with an easy this invention is acquired, and the practical effect is very large.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section of the ceramic electronic parts in the 1st operation gestalt of this invention

[Drawing 2] The cross section of the ceramic electronic parts in the 2nd operation gestalt of this invention

[Drawing 3] The cross section of the ceramic electronic parts in the 3rd operation gestalt of this invention

[Drawing 4] The cross section of the ceramic electronic parts in the 4th operation gestalt of this invention

[Drawing 5] The cross section of the conventional ceramic electronic parts

[Description of Notations]

2 Electrode

4 Coat Formed of Wettability Bad Coating Agent

10 Ceramic Layer with Coat Formed of Wettability Good Coating Agent

[Translation done.]